

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168132

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl. C08F212/14

C08F 8/00

C08F220/10

C08F297/02

(21)Application number : 08-344556 (71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1996 (72)Inventor : MURAMOTO HIROO
YAMASE YUKIO, NOBUHARA YUKIKAZU, MATSUMOTO HITOSHI,
SHIMIZU YUTAKA

(54) ALKENYLPHENOL-BASED COPOLYMER HAVING NARROW
DISTRIBUTION AND ITS PRODUCTION

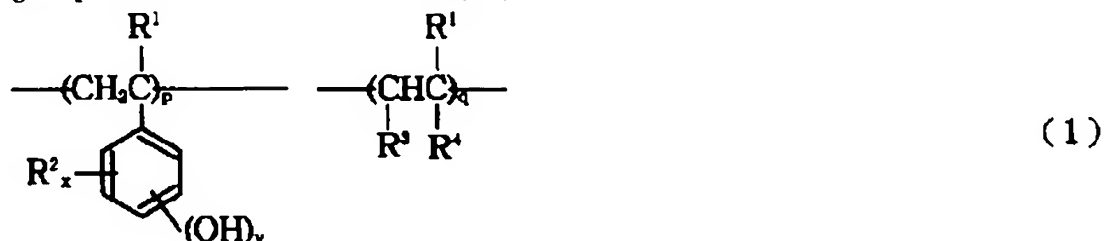
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject copolymer having a single peak and a narrow molecular weight distribution by polymerizing a specific protected phenol compound, subsequently block-copolymerizing the resultant product with a (meth)acrylic acid alkyl ester and further copolymerizing the resultant block-copolymer with a (meth)acrylic acid ester.

SOLUTION: A compound of formula I (R1 is H or methyl; R6 is a 1-6C alkyl), in which the hydroxyl group of the phenol residue is protected with a saturated aliphatic protecting group, is homo-polymerized or copolymerized with a vinyl aromatic compound. Subsequently, the resultant product is block-copolymerized with a (meth) acrylic acid alkyl ester of formula II (R2 is H or methyl; R4 is a (substituted) 1-12C alkyl or a heterocycle]. Further subsequently, the resultant block-copolymer is copolymerized with a (meth)acrylic acid ester of formula III [R3 is H or methyl; R5 is a (substituted)

7-15C alicyclic group or an alkyl having the alicyclic group]. Then, the protecting group of formula I is removed to obtain the objective copolymer. The obtained copolymer consists of a structural unit of formula IV to formula VI and has a number average molecular weight of 1000-50,000, a ratio of a number average molecular weight (M_n) to a weight average molecular weight (M_w), M_w/M_n , is 1.00-1.50 and a ratio of formula V/formulae (V+VI) is 1/9 to 9/1.

more kinds of an acid unstable group, and includes average 0-80 mol.% total amount of the acid unstable group based on the total of the phenolic hydroxyl group of the formula and carboxyl group.



(R¹, R², R³, R⁴, x, y, p, and q is the respectively same meaning as the above.)

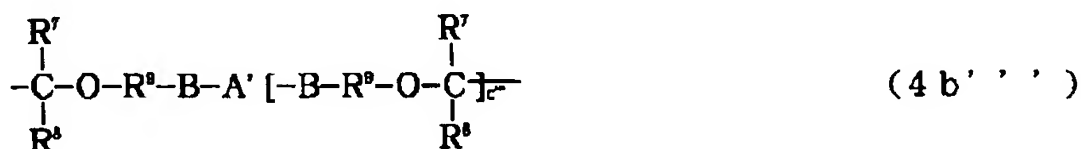
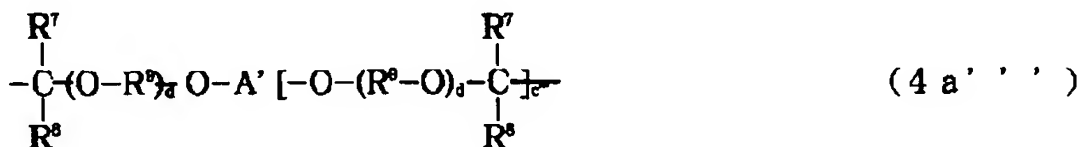
[Claim 7] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5 or 6 characterized by furthermore blending (E): solution control agent.

[Claim 8] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5 to 7, characterized by furthermore blending (F): a basic compound as an additive.

[Claim 9] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5 to 8, characterized by furthermore blending (G): an aromatic compound which has the group shown by =C-COOH in a molecule as an additive.

[Claim 10] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5 to 9, characterized by furthermore blending (H): ultraviolet ray absorbent

[Claim 11] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5 to 10, characterized by furthermore blending (I): an acetylene alcohol derivative .



(wherein R7 and R8 are hydrogen atoms or straight-chained, branched, or cyclic alkyl groups having 1 to 8 carbons. Or R7 and R8 may form a ring and when forming a ring, R7 and R8 is straight-chained, or branched alkylene group having 1 to 8 carbons. R9 is a straight-chained, or branched alkylene group having 1 to 8 carbons. R9 is a straight-chained, or branched alkylene group having 1 to 10 carbons and d is 0 or the integer of 1 to 5. A' is c''-valued, straight-chained, or branched alkylene group having 1 to 20, alkyltolyl group, alkyltetrayl group, arylene group having 6 to 20 which may intervene the hetero atoms, and may be substituted by a hydroxyl group, a carboxyl group, a acyl group, or a fluorine atom. B is -CO-O-, -NHCO-O-, or -NHCONH-. c'' is the integers of 2 to 4, and c''' is the integers of 1 to 3.)

[Claim 5] The chemical amplified positive-resist material characterized by containing (A) organic solvent, (B) the high-molecular-compound as a base resin, according to claims 1, 2, 3, or 4, (C) acid generator.

[Claim 6] The chemical amplified positive-resist material according to claim 5, characterized by furthermore blending (D): A high molecular compound having 3,000-300,000 weight average molecular weight which has a repeating unit of the formula(1), in which a part of hydrogen atoms of a phenolic hydroxyl group and/or a carboxyl group is partially substituted with one or

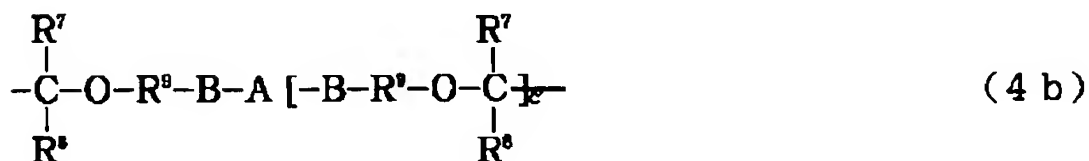
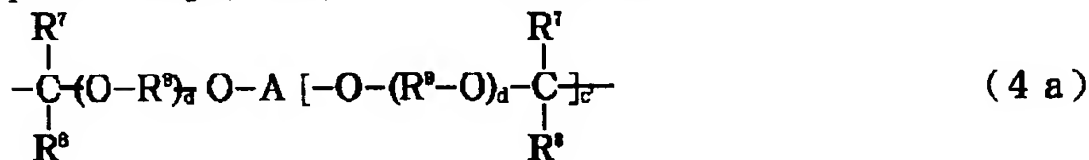
be substituted by a hydroxyl group, a carboxyl group, a acyl group, or a fluorine atom. B is -CO-O-, -NHCO-O-, or -NHCONH-. c is the integers of 2 to 8, and c' is the integers of 1 to 7.)



(wherein R10 and R11 are hydrogen atoms or straight-chained, branched, or cyclic alkyl groups having 1 to 8 carbons., R12 is a first-valued hydrocarbon group having 1 to 18 carbons, which may have the hetero atoms. R10, and R11, R10 and R12, or R11 and R12 may form the ring and when forming a ring, R10, R11, and R12 are straight-chained or branched alkylene group having 1 to 18, respectively. R13 is a tertiary alkyl group having 4 to 20 carbons, a trialkylsilyl group in which the said alkyl groups have 1 to 6 carbons respectively, an oxoalkyl group having 4 to 20, or the said general formula (5). a is the integer of 0 to 6.)

[Claim 4] A high molecular compound according to claim 3, characterized in that the bridge group having the C-O-C group expressed by a general formula (4a) or (4b) is the following general formula (4a'') or (4b'').

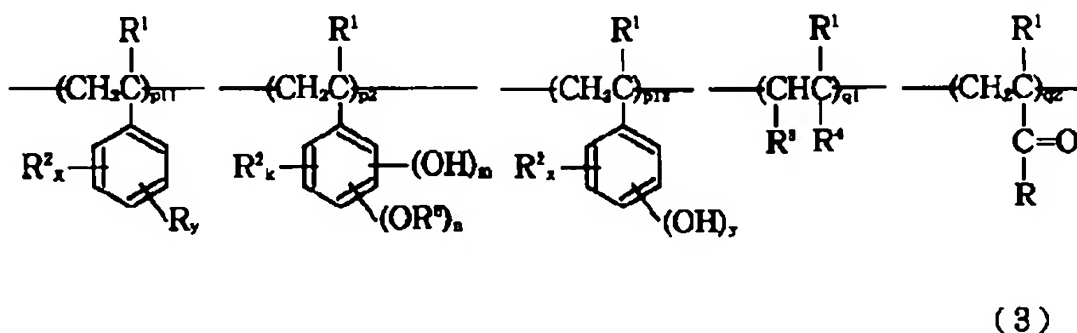
carbons, or a phenyl group substituted or unsubstituted by halogen atoms or cyano group. Or R3 and R4 may join together mutually and may become -COOCO-. R6 is the following general formula (5), the following general formula (6), a tertiary alkyl group having 4 to 20 carbons, a trialkylsilyl group in which the said alkyl groups have 1 to 6 carbons respectively, or an oxoalkyl group having 4 to 20 carbons. p11, p12, and p2 are positive numbers, q1 and q2 are 0 or positive numbers and are not simultaneously set to 0, and p11, p12, p2, q1, and q2 are $0 < p11/(p11+p12+p2+q1+q2) < 0.8$, $0 < p2/(p11+p12+p2+q1+q2) < 0.8$, $0 < (p11+p12+q2)/(p11+p12+p2+q1+q2) < 0.8$, and $p11+p12+p2+q1+q2 = 1$. x is 0 or a positive integer, and y is a positive integers, and x and y are $x+y \leq 5$. k and m is 0 or a positive integer, and n is a positive integer, and k, m, and n are $k+m+n \leq 5$.)



(wherein R7 and R8 are hydrogen atoms or straight-chained, branched, or cyclic alkyl groups having 1 to 8 carbons. Or R7 and R8 may form a ring and when forming a ring, R7 and R8 is straight-chained, or branched alkylene group having 1 to 8 carbons. R9 is a straight-chained, or branched alkylene group having 1 to 10 carbons and d is 0 or the integer of 1-10. A is c-valued, aliphatic or alicyclic saturated hydrocarbon group, aromatic hydrocarbon group or heterocyclic group which may intervene the hetero atoms, and may

positive integers, and x and y are $x+y \leq 5$. k and m is 0 or a positive integer, and n is a positive integer, and k , m , and n are $k+m+n \leq 5$. p_1 and p_2 are a positive number, and q_1 and q_2 are 0 or a positive number and are not simultaneously set to 0. and p_1 , p_2 , q_1 , and q_2 are $0 < p_1/(p_1+p_2+q_1+q_2) < 0.8$, and $0 < p_2/(p_1+p_2+q_1+q_2) < 0.8$ and $0 < (p_1+q_2)/(p_1+p_2+q_1+q_2) < 0.8$ and $p_1+p_2+q_1+q_2=1$.)

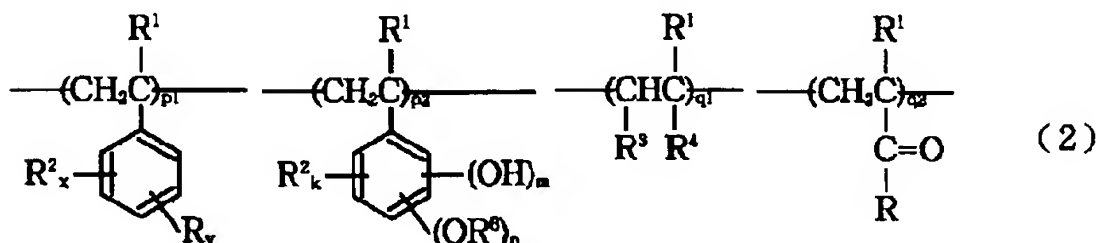
[Claim 3] A high molecular compound having 1,000 to 500,000 weight average molecular weight which has a repeating unit of the formula(3), in which a part of hydrogen atoms of a phenolic hydroxyl group and/or a carboxyl group is partially substituted with a general formula (4a) or (4b), to form intramolecular and/or intermolecular C-O-C group and to crosslink the compounds with the formed intramolecular and/or intermolecular C-O-C group, and includes average 0-80 mol.% total amount of the acid unstable group and crosslinking group based on the total of the phenolic hydroxyl group of the formula and carboxyl group.



(wherein R is a hydroxyl group or OR₆ and include at least one of a hydroxyl group. R₁ is a hydrogen atom or a methyl group, and R₂ is a straight-chained, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 8 carbons. R₃ is a hydrogen atom and R₄ is -COOR₅ (R₅ is a hydrogen atom or a straight-chained, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 8 carbons), or an alkyl group having 1 to 5

integers, and x and y are $x+y \leq 5$, and p and q are positive numbers and are $p+q=1$ and $0 < q/(p+q) \leq 0.9$.)

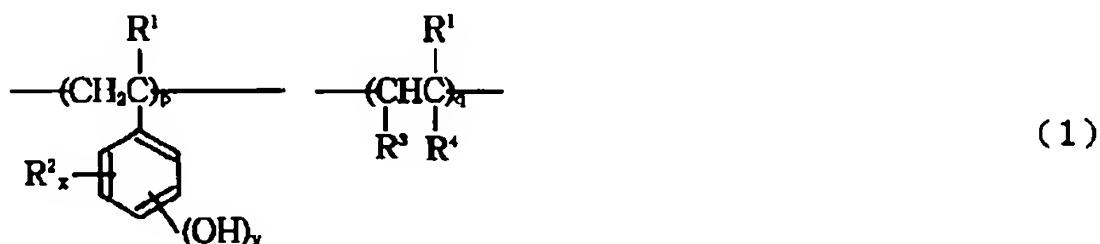
[Claim 2] A high molecular compound having 1,000 to 500,000 weight average molecular weight which has a repeating unit of the formula(2), in which a part of hydrogen atoms of a phenolic hydroxyl group and/or a carboxyl group is partially substituted with one or more kinds of an acid unstable group, and a part of the remaining phenolic hydroxyl group and/or carboxyl group reacts with an alkenyl ether compound or a halogenated alkyl ether compound to form intramolecular and/or intermolecular C-O-C group and to crosslink the compounds with the formed intramolecular and/or intermolecular C-O-C group, and includes average 0-80 mol.% total amount of the acid unstable group and crosslinking group based on the total of the phenolic hydroxyl group of the formula and carboxyl group.



(wherein R is a hydroxyl group or OR⁶ and include at least one of a hydroxyl group. R¹ is a hydrogen atom or a methyl group, and R² is a straight-chained, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 8 carbons. R³ is a hydrogen atom and R⁴ is -COOR⁵ (R⁵ is a hydrogen atom or a straight-chained, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 8 carbons), or an alkyl group having 1 to 5 carbons, or a phenyl group substituted or unsubstituted by halogen atoms or cyano group. Or R³ and R⁴ may join together mutually and may become -COOCO-. R⁶ is an acid unstable group. x is 0 or a positive integer, and y is a

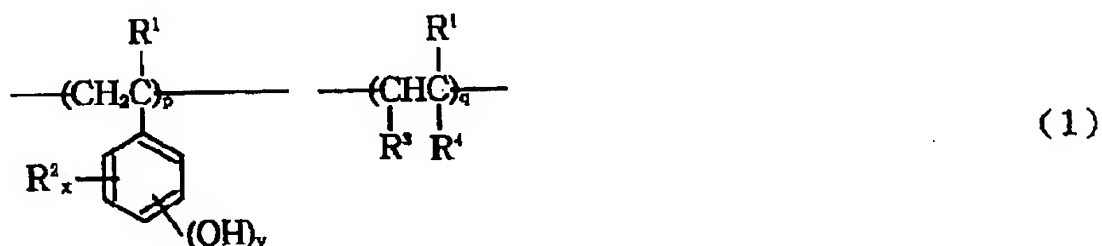
[Claim]

[Claim 1] A high molecular compound having 1,000 to 500,000 weight average molecular weight which has a repeating unit of the formula(1), in which a part of hydrogen atoms of a phenolic hydroxyl group and/or a carboxyl group is partially substituted with one or more kinds of an acid unstable group, and a part of the remaining phenolic hydroxyl group and/or carboxyl group reacts with an alkenyl ether compound or a halogenated alkyl ether compound to form intramolecular and/or intermolecular C-O-C group and to crosslink the compounds with the formed intramolecular and/or intermolecular C-O-C group, and includes average 0-80 mol.% total amount of the acid unstable group and crosslinking group based on the total of the phenolic hydroxyl group of the formula and carboxyl group.



(wherein R1 is a hydrogen atom or a methyl group among, R2 is a straight-chained, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 8 carbons, R3 is a hydrogen atom and R4 is -COOR5 (R5 is a hydrogen atom or a straight-chained, branched, or cyclic alkyl group having 1 to 8 carbons), or an alkyl group having 1 to 5 carbons, or a phenyl group substituted or unsubstituted by halogen atoms or cyano group. Or R3 and R4 may join together mutually and may become -COOCO-. x is 0 or a positive integer, and y is a positive

and/or a carboxyl group is partially substituted with one or more kinds of an acid unstable group, and a part of the remaining phenolic hydroxyl group and/or carboxyl group reacts with an alkenyl compound or a halogenated alkyl ether compound to form intramolecular and/or intermolecular C-O-C group and to crosslink the compounds with the formed intramolecular and/or intermolecular C-O-C group, and includes average 0-80 mol.% total amount of the acid unstable group and crosslinking group based on the total of the phenolic hydroxyl group of the formula and carboxyl group.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開 号

特開平 10-168132

(43)公開日 平成 10年(1998)6月23日

(51)Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C08F212/14

C08F212/14

8'00

8'00

220/10

220/10

297/02

297/02

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全7頁)

(21)出願番号

特願平 8-344556

(71)出願人

000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(22)出願日

平成8年 (1996)12月9日

(72)発明者

村本 博雄

千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72)発明者

山瀬 幸雄

千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72)発明者

信原 幸和

千葉県市原市五井南海岸 12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(74)代理人

弁理士 東海 裕作

最終頁に続く

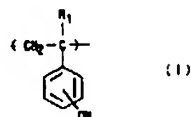
(54)【発明の名称】狭分散アルケニルフェノール系共重合体及びその製造方法

(57)【要約】

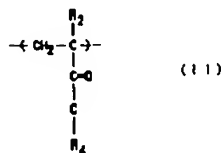
【課題】 単峰性で分子量分布が狭く、且つ、構造の制御された、アルケニルフェノールと、PAGにより用意に分解してカルボン酸を生成する「メタ・アクリル酸エステル類との共重合体、及びその製造方法を提供する事をその目的とする。

【解決手段】 一般式(1)、一般式(11)及び一般式(111)

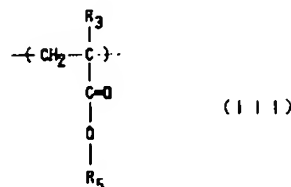
【化1】



【化2】



【化3】

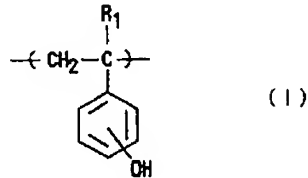


(R₁、R₂、R₃は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₄は、置換基を有してもよい炭素数が1~12のアルキル基、もしくはヘテロ環基を表し、R₅は、置換基を有してもよい炭素数が7~15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される構造単位からなり、数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)との比がM_w/M_n=1.00~1.50でかつ、一般式(1)の構造単位の繰り返しと一般式(11)の構造単位の繰り返しと一般式(111)の構造単位の繰り返しとの比が1/9~9/1である狭分散アルケニルフェノール系共重合体。

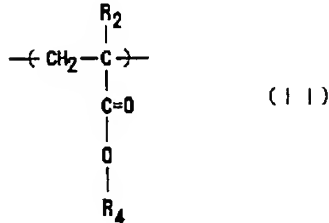
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)、一般式 (I I) 及び一般式 (I I I)

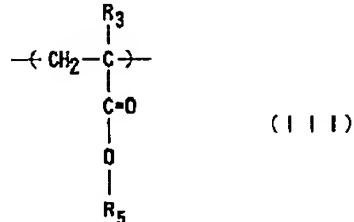
【化 1】



【化 2】



【化 3】

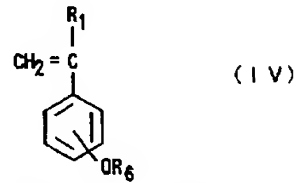


(R₁、R₂、R₃ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₄ は、置換基を有してもよい炭素数が 1～12 のアルキル基、もしくはヘテロ環基を表し、R₅ は、置換基を有してもよい炭素数が 7～15 の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。) で表される構造単位からなり、数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) との比が M_w/M_n=1.00～1.50 であつ、一般式 (I) の構造単位の繰返しと [一般式 (I I) の構造単位の繰返し+一般式 (I I I) の構造単位の繰返し] との比が 1/9～9/1 である狭分散アルケニルフェノール系共重合体。

【請求項 2】 請求項 1 記載の共重合体がブロック共重合体である請求項 1 記載の狭分散アルケニルフェノール系共重合体。

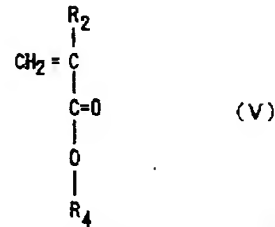
【請求項 3】 アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式 (I V)

【化 4】



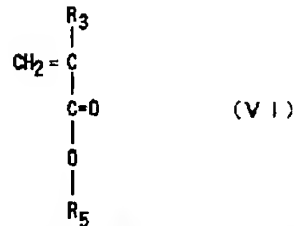
(R₁ は、水素原子又はメチル基を表し、R₆ は、炭素数が 1～6 のアルキル基を表す。) で表されるフェノール残基の水酸基が飽和脂肪族系保護基により保護された化合物を単独重合あるいはビニル芳香族化合物とを共重合し、次いで一般式 (V)

【化 5】



20 (R₂ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₄ は、置換基を有してもよい炭素数が 1～12 のアルキル基、またはヘテロ環基を表す。) で表される (メタ) アクリル酸アルキルエステル類とブロック共重合を行い、次いで、一般式 (V I)

【化 6】



(R₃ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₅ は、置換基を有してもよい炭素数が 7～15 の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。) で表される (メタ) アクリル酸エステル類と共重合を行った後、一般式 (I V) の飽和脂肪族系保護基を脱離させることを特徴とする請求項 1 記載の狭分散アルケニルフェノール系ブロック共重合体の製造方法。

40 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、狭分散アルケニルフェノール系共重合体に係り、更に詳しくは、数平均分子量が 1,000～50,000 であり、数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) との比が M_w/M_n=1.00～1.50 である狭分散アルケニルフェノール系共重合体、及びその製造方法に関する。本発明の共重合体は、エキシマレーザーレジスト材料としての利用が期待される。

50 【0002】

【従来の技術】ポリ p - ヒドロキシスチレンに代表されるアルケニルフェノールのホモポリマー、コポリマーは、化学増幅型・エキシマレーザ・レジスト材料として有用な事が知られている。コポリマーの中で（メタ）アクリル酸エステル類とのコポリマーは、従来は、ビニルフェノールモノマーと（メタ）アクリル酸エステルモノマーとを熱重合させる事により製造されていた。

【0003】LSIの高集積化は年々進んでおり、それと共にパターンの微細化が要求されている。微細加工には光露光によるフォトリソグラフィ技術が使われており、次世代の技術として、0.25 μmルールを要求される256 Mbit DRAMにはK1Fエキシマレーザ・光を使用するエキシマリソグラフィが有望視されている。K1Fエキシマレーザ・レジストのベース樹脂としては、最近、ポリ p - ヒドロキシスチレンのホモポリマーやスチレンとのコポリマーが使われ始めている。化学増幅型レジストの露光形成反応は、酸発生反応（露光時）と触媒反応（post exposure baking PEB時）の2段階になる事が特徴である。このため触媒の安定性が問題であり、露光からPEBまでのインターバルが長くなると、空気中の不純物の影響等によりT・トップを形成したり、パターン形成が不可能となる。従って、いわゆる環境安定型のレジストが必要となり、その有力なものとしてヒドロキシスチレンと、光酸発生剤（PAG）により分解してカルボン酸を生成し易い（メタ）アクリル酸エステル類、例えばアルキルメタクリレートとのコポリマーが注目されている。しかしながら、従来の前記コポリマーは、熱重合法で製造される為、必然的に未反応モノマーや低分子量体、又、各成分のホモポリマーを含む混合物の形で得られ、従って、設定通りの構造を有する狭分散の共重合体を得る事は不可能であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、単峰性で分子量分布が狭く、且つ、構造の制御された、アルケニルフェノールと、PAGにより容易に分解してカルボン酸を生成する（メタ）アクリル酸エステル類との共重合体、及びその製造方法を提供する事をその目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、リビングアニオン重合法によりアルケニルフェノールのフェノール性水酸基を飽和脂肪族系保護基により保護した化合物を単独重合又はビニル芳香族化合物とを共重合した後、PAGにより容易に分解してカルボン酸を生成する（メタ）アクリル酸エステル類とブロック共重合を行い、更に特定の（メタ）アクリル酸エステルを共重合し、しかる後酸性試剤を作用させる事により飽和脂肪族系保護基のみが脱離して、分子量分布が狭く、且つ構造の制御されたアルケニルフェノールと前記（メタ）アクリル酸エステル類と

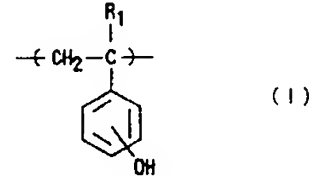
のブロック共重合体が製造出来る事を見出し、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明は、一般式（I）、一般式

（I'）及び一般式（I''）

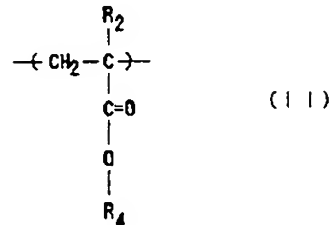
【0007】

【化7】



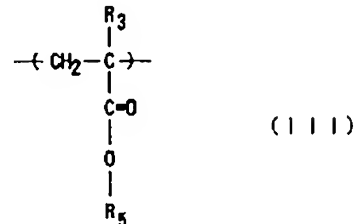
【0008】

【化8】



【0009】

【化9】

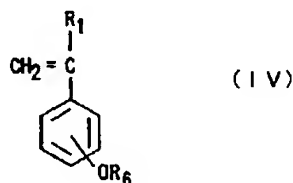


【0010】（R₁、R₂、R₃）は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₄は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、もしくはヘテロ環基を表し、R₅は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。）で表される構造単位からなり、数平均分子量が1,000～50,000、数平均分子量（M_n）と重量平均分子量（M_w）との比がM_w/M_n＜1.00～1.50でかつ、一般式（I）の構造単位の繰り返しと一般式（I'）の構造単位の繰り返しと一般式（I''）の構造単位の繰り返しとの比が1/9～9/1である狭分散アルケニルフェノール系共重合体であり、ブロック共重合体である

【0011】また、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式（I'）

【0012】

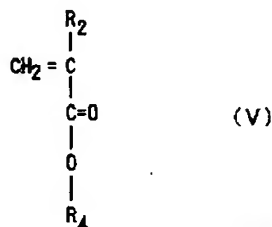
【化10】



【0013】(R₁ は、水素原子又はメチル基を表し、R₆ は、炭素数が1～6のアルキル基を表す。)で表されるフェノール残基の水酸基が飽和脂肪族系保護基により保護された化合物を単独重合あるいはビニル芳香族化合物とを共重合し、次いで一般式(V)

【0014】

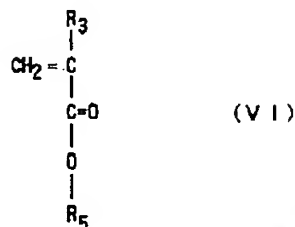
【化11】



【0015】(R₂ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₄ は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、またはヘテロ環基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸アルキルエステル類とブロック共重合を行い、次いで、一般式(VI)

【0016】

【化12】



【0017】(R₃ は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₅ は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸エステル類と共重合を行った後、一般式(IV)の飽和脂肪族系保護基を脱離させることを特徴とする請求項1記載の狭分散アルケニルフェノール系ブロック共重合体の製造方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いる一般式(IV)で表される化合物としては、p-n-ブトキシスチレン、p-sec-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシ-α-メチルスチレン、m-tert-ブトキシスチレン、m-tert-ブトキシ-α-メチルスチレン等が例示され、これらは一種単独又は

2種以上の混合物として使用される。

【0019】ビニル芳香族化合物としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、1,3-ブチルスチレン等が挙げられ、これらは一種単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0020】一般式(V)で示される(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート等が例示され、炭素数3～7の脂環族基又はヘテロ環基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフランニルアクリレート、テトラヒドロフランメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、3-オキソシクロヘキシルアクリレート、3-オキソシクロヘキシルメタクリレート等が例示され、これらは一種単独又は二種以上の混合物として使用される。

【0021】一般式(VI)で示される(メタ)アクリル酸エステルとしては、1-アダマンチルアクリレート、1-アダマンチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、1-メチレンアダマンチルアクリレート、1-メチレンアダマンチルメタクリレート、1-エチレンアダマンチルアクリレート、1-エチレンアダマンチルメタクリレート、3,7-ジメチル-1-アダマンチルアクリレート、3,7-ジメチル-1-アダマンチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ノルボルナンアクリレート、ノルボルナンメタクリレート、メンチルアクリレート、メンチルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート等が例示され、これらは一種単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0022】本発明の共重合体の製造方法は、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤として、前記一般式(IV)で示される化合物、要すればビニル芳香族化合物とを併用してアニオン重合を行い、次いで反応系に前記一般式(V)で示される化合物、前記一般式(VI)で示される化合物を逐次添加してブロック共重合が

行われるが、この反応は通常、窒素、アルギン等の不活性ガス雰囲気下、有機溶媒中において、 -100°C で -50°C の温度で行われる。

【0023】重合開始剤のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等が例示され、有機アルカリ金属としては、前記アルカリ金属のアルキル、アリル化物及びアリール化物が使用可能である。これらの化合物として、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムジフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムジフェニル、ナトリウムナフタレン、ナトリウムトリフェニル、 $1,1$ -ジフェニルヘキシルリチウム、 $1,1$ -ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム等が例示される。

【0024】有機溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類の他アニソール、ヘキサメチルホスホルアミド等の通常アニオン重合において使用される有機溶媒の一種単独または2種以上の混合溶媒として使用される。

【0025】得られた共重合体から飽和脂肪族系保護基を脱離させ、アルケニルフェノール骨格を生成せしめる反応は、前記重合反応で例示した溶媒の他、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類の存在下、塩酸、塩化水素ガス、硫酸、臭化水素酸、 $1,1$ -トリクロロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸等の酸性試剤を触媒として室温 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で反応を行う事が出来る。この反応において、前記一般式(V)で示される(メタ)アクリル酸エステルヤグメントのエステル置換基は、前記一般式(VI)で示される(メタ)アクリル酸エステルヤグメントのバルキナエステル置換基の立体障害効果により加水分解を起こさず、前記一般式(IV)で示される化合物の飽和脂肪族系保護基のみが脱離される。その結果、本発明である狭分散且つ構造の制御されたアルケニルフェノール系共重合体が製造される。

【0026】

【実施例】本発明を実施例、及び比較例により、更に詳細に説明する。但し、本発明の範囲は、下記実施例により何ら制限を受けるものではない。実施例中、*m*は、アルケニルフェノールの繰り返し単位の総数を、*n*は、一般式(V)で示される(メタ)アクリル酸エステルが重合した繰り返し単位の総数を、また、*p*は、一般式(VI)で示される(メタ)アクリル酸エステルが重合した繰り返し単位の総数を示す。

【0027】実施例1

窒素雰囲気下において、テトラヒドロフラン(以下、THFと略す) 1500g中に、*n*-ブチルリチウム(以下、NBILと略す) 3.5ミリモルを加え、攪拌下、40℃に保持しながら、*p*-tert-ブトキシスチレン(以下、PTBSTと略す) 1.03モルを1時間かけて滴下、更に反応を1時間継続し、カスクロマトグラフ(以下、GCと略す)により反応完結を確認した。この段階で反応系から少量を採取し、メタノールにより反応を停止させた液についてゲルパーミエーションクロマトグラフ(以下、GPCと略す)により分析した所、PTBSTポリマーは、 $M_n = 5200$ 、 $M_w/M_n = 1.08$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系に、tert-ブチルメタクリレート(以下、t-BMAと略す) 1モルを1時間かけて滴下、更に反応を1時間継続して、GCにより反応完結を確認した。この段階で前記と同様に採取、GPC分析を行った所、 $M_n = 9400$ 、 $M_w/M_n = 1.12$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系に、イソボルニルメタクリレート 0.2モルを30分かけて滴下、更に反応を1時間継続し、GCにより反応完結を確認した。つぎに、反応系にメタノールを加えて反応を停止させ、反応液を大量のメタノール中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、 60°C で15時間乾燥して白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、99.5%であった。このポリマーをGPC分析を行った所、 $M_n = 10700$ 、 $M_w/M_n = 1.12$ の単分散ポリマーであった。つぎに、得られたポリマー 10gをエタノールに溶解して30%溶液とし、濃塩酸 3gを加えて 70°C で3時間反応を行った後、反応液を大量の水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、 60°C で5時間乾燥して白色粉体状のポリマー 8.4gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーの赤外吸収スペクトル(以下、IRと略す)及び ^{13}C -NMR(以下、NMRとのみ記す)を比較した。

IR: 890 cm^{-1} におけるポリPTBSTの*t*-ブチル基由来の吸収(ポリt-BMAには存在しない)が反応後は消失し、あらたに 3300 cm^{-1} 付近に水酸基由来のブロードな吸収が観察された。

^{13}C -NMR: 29 ppm 付近におけるポリPTBSTの*t*-ブチル基由来のピークが反応後は消失しており、一方、 27 ppm 付近のポリt-BMAの*t*-ブチル基由来のピークは、ベンゼン環の炭素に対する面積比が反応前後において変化していなかった。更に、生成したポリマーの酸価を測定した所、 2.8 KOH mg/g でポリp-tert-ブトキシスチレンホモポリマーと殆ど同じ値であった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、 $M_n = 9000$ 、 $M_w/M_n = 1.12$ の単分散ポリマーであり、NMRにより測定した共重合比率は、 $m:n:p = 29/29/6$ であった。以上の事から、

共重合及びその後の脱離反応は設定通り行われ、p-ヒドロキシスチレンと、t-BMAとを主構成セグメントとし、末端にイソボルニルメタクリレートセグメントを有する狭分散アルケニルフェノール系ブロック共重合体が生成した事を確認した。

【0028】実施例2

窒素雰囲気下において、THF 1500g中に、NBL 50ミリモルを加え、攪拌下、-40℃に保持しながら、PTBST 1モルを1時間かけて滴下、更に1時間反応を継続し、GCにより反応完結を確認した。この段階でのPTBSTポリマーは、 $M_n = 3500$ 、 $M_w/M_n = 1.10$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系に、メチルメタクリレート0.3モル、t-BMA 0.3モルの混合物を1時間かけて滴下、更に反応を1時間継続し、GCにより反応完結を確認した。この段階でのポリマーは、 $M_n = 5000$ 、 $M_w/M_n = 1.13$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系にトリシクロデカニルメタクリレート0.1モルを30分かけて滴下、更に1時間反応を継続してGCにより反応完結を確認した。つぎに、反応液を実施例1におけると同様にして後処理を行い、白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、99.0%であった。このポリマーのGPC分析を行った所、 $M_n = 5500$ 、 $M_w/M_n = 1.13$ の単分散ポリマーであった。つぎに、得られたポリマー10gをエタノールに溶解して、濃硫酸0.5gを加えて60℃で3時間反応を行った後、反応液を大量の水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、60℃で5時間乾燥して白色粉体状のポリマー 7.9gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーのIR及びNMRを比較した。

IR：反応後、 890 cm^{-1} の吸収が消失し、新たに 3300 cm^{-1} 付近にブロードな吸収が観察された。

NMR：反応後、29ppm付近のピークが消失、27ppm付近のピーク及び50ppm付近のポリメチルメタクリレートのメチル基由来のピークは、ベンゼン環カーボンに対する面積比が前後において変化していなかった。更に、生成したポリマーの酸価は、 2.8 KOHmg/g であった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、 $M_n = 4300$ 、 $M_w/M_n = 1.13$ であり、NMRにより測定した共重合比率は、 $m/n/p = 20/16/2$ であった。以上の事から、共重合及びその後の脱離反応は設定通り行われ、p-ヒドロキシスチレンセグメントと、メチルメタクリレートセグメントと、t-BMAセグメントを主構成単位とし、末端にトリシクロデカニルメタクリレートセグメントを有する狭分散ブロック共重合体が生成した事を確認した。

【0029】実施例3

窒素雰囲気下において、THF 2500g中に、ナトリウム40ミリモルを含むナトリウム-ケロシン分散体

に加え、攪拌下、-60℃に保持しながら、p-tert-ブトキシ- α -メチルスチレン（以下、PTBMSTと略す）1モルとスチレン 0.2モルとの混合物を1時間かけて滴下、更に1時間反応を継続して、GCにより反応完結を確認した。この段階でのポリマーは、 $M_n = 11500$ 、 $M_w/M_n = 1.22$ の単分散ポリマーであった。ついで、反応系に、テトラヒドロピラニルメタクリレート1モルを1時間かけて滴下し、更に反応を1時間継続して、GCにより反応完結を確認した。この段階でのポリマーは、 $M_n = 21000$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ の単分散ポリマーであった。ついで、反応系に、ジシクロペンテニルメタクリレート0.1モルを30分かけて滴下、更に1時間反応を継続し、GCにより反応完結を確認した。つぎに、反応液を実施例1におけると同様にして後処理を行い、白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、98.7%であった。このポリマーのGPC分析を行った所、 $M_n = 22000$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ の単分散ポリマーであった。つぎに、得られたポリマー10gをエタノール/トルエン=3/1（重量比）の混合溶媒に溶解して20%溶液とし、濃塩酸3gを加えて70℃で3時間反応を行った後、反応液を大量の水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、60℃で5時間乾燥して白色粉体状のポリマー 8.6gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーのIR及びNMRを測定、比較した。その結果、IRにおいて、 890 cm^{-1} の吸収が消失し、あらたに 3300 cm^{-1} 付近にブロードな吸収が観察され、NMRにおいて29ppm付近のピークが消失している事が確認された。更に、生成したポリマーの酸価は、 2.3 KOHmg/g であった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、 $M_n = 19200$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ の単分散ポリマーであり、NMRにより測定した共重合比率は、 $m/n/p = 60/50/5$ であった。以上の事から、共重合及びその後の脱離反応は設定通り行われ、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン-スチレンセグメントと、テトラヒドロピラニルメタクリレートセグメントとを主構成単位とし、末端にジシクロペンテニルメタクリレートセグメントを有する狭分散ブロック共重合体が生成した事を確認した。

【0030】比較例1

実施例1において、第3番目に加えた共重合成分、イソボルニルメタクリレートをを用いない他は、実施例1と同様に共重合～後処理を行い、 $M_n = 9300$ 、 $M_w/M_n = 1.11$ の単分散コポリマーを得た。得られたポリマー10gをエタノールに溶解して実施例1におけると同様にして脱離反応～後処理を行い、白色粉体状のポリマー 6.4gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーのIR及びNMRを測定した。

IR： 890 cm^{-1} の吸収が消失し、あらたに 3300



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10168132 A**(43) Date of publication of application **23 . 06 . 98**

(51) Int. Cl.

C08F212/14
C08F 8/00
C08F220/10
C08F297/02

(21) Application number: **08344556**(22) Date of filing: **09 . 12 . 96**

(71) Applicant:

NIPPON SODA CO LTD

(72) Inventor:

MURAMOTO HIROO
YAMASE YUKIO
NOBUHARA YUKIKAZU
MATSUMOTO HITOSHI
SHIMIZU YUTAKA

(54) ALKENYLPHENOL-BASED COPOLYMER
HAVING NARROW DISTRIBUTION AND ITS
PRODUCTION

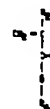
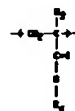
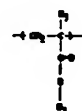
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject copolymer having a single peak and a narrow molecular weight distribution by polymerizing a specific protected phenol compound, subsequently block-copolymerizing the resultant product with a (meth)acrylic acid alkyl ester and further copolymerizing the resultant block-copolymer with a (meth)acrylic acid ester.

SOLUTION: A compound of formula I (R_1 is H or methyl; R_6 is a 1-6C alkyl), in which the hydroxyl group of the phenol residue is protected with a saturated aliphatic protecting group, is homo-polymerized or copolymerized with a vinyl aromatic compound. Subsequently, the resultant product is block-copolymerized with a (meth) acrylic acid alkyl ester of formula II (R_2 is H or methyl; R_4 is a (substituted) 1-12C alkyl or a heterocycle). Further subsequently, the resultant block-copolymer is copolymerized with a (meth)acrylic acid ester of formula III [R_3 is H or methyl; R_5 is a (substituted) 7-15C alicyclic group or an alkyl having the alicyclic group]. Then, the protecting group of formula I is removed to obtain the objective copolymer. The obtained copolymer consists of a structural unit of formula IV to formula VI and has a number average molecular weight of

1000-50,000, a ratio of a number average molecular weight (M_n) to a weight average molecular weight (M_w), M_w/M_n , is 1.00-1.50 and a ratio of formula V/formulae (V+VI) is 1/9 to 9/1

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

**I****II****III****IV****V****VI**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開 号

特開平10-168132

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 212/14

8/00

220/10

297/02

識別記号

F I

C 0 8 F 212/14

8/00

220/10

297/02

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-344556

(22) 出願日 平成8年(1996)12月9日

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 村本 博雄

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72) 発明者 山瀬 幸雄

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(72) 発明者 信原 幸和

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社機能製品研究所内

(74) 代理人 弁理士 東海 裕作

最終頁に続く

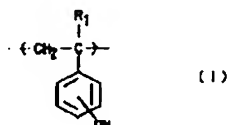
(54) 【発明の名称】 狭分散アルケニルフェノール系共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

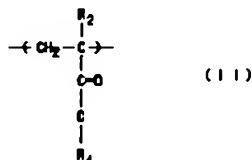
【課題】 単峰性で分子量分布が狭く、且つ、構造の制御された、アルケニルフェノールと、PAGにより用意に分解してカルボン酸を生成する(メタ)アクリル酸エステル類との共重合体、及びその製造方法を提供する事をその目的とする。

【解決手段】 一般式(I)、一般式(III)及び一般式(III I)

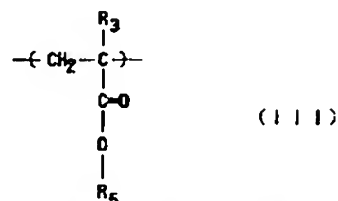
【化1】



【化2】



【化3】



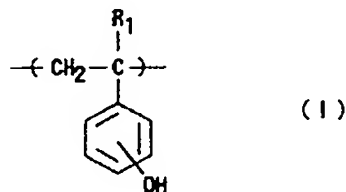
(R₁、R₂、R₃は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₄は、置換基を有してもよい炭素数が1~12のアルキル基、もしくはヘテロ環基を表し、R₅は、置換基を有してもよい炭素数が7~15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される構造単位からなり、数平均分子量が1,000~50,000、数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)との比がM_w/M_n=1.00~1.50であつ、一般式(I)の構造単位の繰返しと一般式(III)の構造単位の繰返しと一般式(III I)の構造単位の繰返しとの比が1/9~9/1である狭分散アルケニルフェノール系共重合体。

1

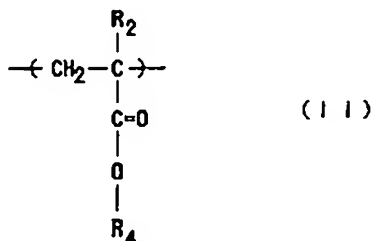
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(Ⅰ)、一般式(ⅠⅠ)及び一般式(ⅠⅠⅠ)

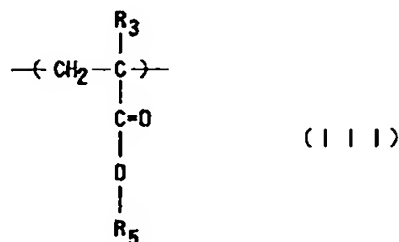
【化1】



【化2】



【化3】



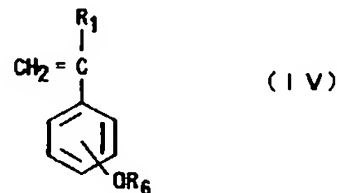
(R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、 R_4 は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、もしくはヘテロ環基を表し、 R_5 は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される構造単位からなり、数平均分子量が1,000～50,000、数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)との比が $M_w/M_n=1.00\sim1.50$ でかつ、一般式(Ⅰ)の構造単位の繰り返しと一般式(ⅠⅠ)の構造単位の繰り返しと一般式(ⅠⅠⅠ)の構造単位の繰り返しとの比が1/9～9/1である狭分散アルケニルフェノール系共重合体。

【請求項2】 請求項1記載の共重合体がブロック共重合体である請求項1記載の狭分散アルケニルフェノール系共重合体。

【請求項3】 アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式(ⅠⅣ)

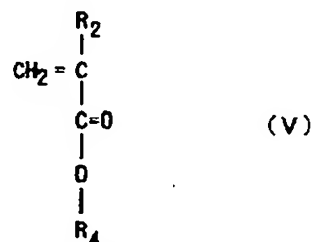
【化4】

2



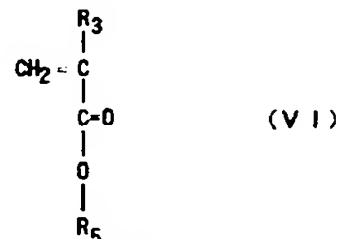
* (R_1 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_6 は、炭素数が1～6のアルキル基を表す。)で表されるフェノール残基の水酸基が飽和脂肪族系保護基により保護された化合物を単独重合あるいはビニル芳香族化合物とを共重合し、次いで一般式(Ⅴ)

【化5】



(R_2 は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、 R_4 は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、またはヘテロ環基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸アルキルエステル類とブロック共重合を行い、次いで、一般式(ⅤⅠ)

【化6】



(R_3 は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、 R_5 は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸エステル類と共重合を行った後、一般式(ⅠⅣ)の飽和脂肪族系保護基を脱離させることを特徴とする請求項1記載の狭分散アルケニルフェノール系ブロック共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、狭分散アルケニルフェノール系共重合体に係り、更に詳しくは、数平均分子量が1,000～50,000であり、数平均分子量(M_n)と重量平均分子量(M_w)との比が $M_w/M_n=1.00\sim1.50$ である狭分散アルケニルフェノール系共重合体、及びその製造方法に関する。本発明の共重合体は、エキシマレーザーレジスト材料としての利用が期待される。

【0002】

【従来の技術】ポリp-ヒドロキシスチレンに代表されるアルケニルフェノールのホモポリマー、コポリマーは、化学増幅型・エキシマレーザレジスト材料として有用な事が知られている。コポリマーの中で(メタ)アクリル酸エステル類とのコポリマーは、従来は、ビニルフェノールモノマーと(メタ)アクリル酸エステルモノマーとを熱重合させる事により製造されていた。

【0003】LSIの高集積化は年々進んでおり、それと共にパターンの微細化が要求されている。微細加工には光露光によるフォトリソグラフィ技術が使われており、次世代の技術として、0.25 μ mルールを要求される256MbDRAMにはKrFエキシマレーザ光を使用するエキシマリソグラフィが有望視されている。KrFエキシマレーザレジストのベース樹脂としては、最近、ポリp-ヒドロキシスチレンのホモポリマーやスチレンとのコポリマーが使われ始めている。化学増幅型レジストの潜像形成反応は、酸発生反応(露光時)と触媒反応(post exposure baking-PEB時)の2段階になる事が特徴である。このため触媒酸の安定性が問題であり、露光からPEBまでのインターバルが長くなると、空気中の不純物の影響等によりT-トップを形成したり、パターン形成が不可能となる。従って、いわゆる環境安定型のレジストが必要となり、その有力なものとしてヒドロキシスチレンと、光酸発生剤(PAG)により分解してカルボン酸を生成し易い(メタ)アクリル酸エステル類、例えばアルキルメタクリレートとのコポリマーが注目されている。しかしながら、従来の前記コポリマーは、熱重合法で製造される為、必然的に未反応モノマーや低分子量体、又、各成分のホモポリマーを含む混合物の形で得られ、従って、設定通りの構造を有する狭分散の共重合体を得る事は不可能であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、単峰性で分子量分布が狭く、且つ、構造の制御された、アルケニルフェノールと、PAGにより容易に分解してカルボン酸を生成する(メタ)アクリル酸エステル類との共重合体、及びその製造方法を提供する事をその目的とする。

【0005】

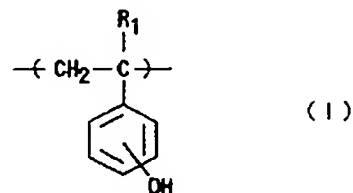
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、リビングアニオン重合法によりアルケニルフェノールのフェノール性水酸基を飽和脂肪族系保護基により保護した化合物を単独重合又はビニル芳香族化合物とを共重合した後、PAGにより容易に分解してカルボン酸を生成する(メタ)アクリル酸エステル類とブロック共重合を行い、更に特定の(メタ)アクリル酸エステルを共重合し、しかる後酸性試剤を作用させる事により飽和脂肪族系保護基のみが脱離して、分子量分布が狭く、且つ構造の制御されたアルケニルフェノールと前記(メタ)アクリル酸エステル類と

のブロック共重合体が製造出来る事を見出し、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明は、一般式(1)、一般式(11)及び一般式(111)

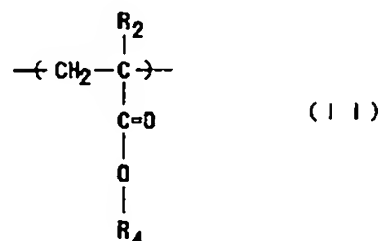
【0007】

【化7】



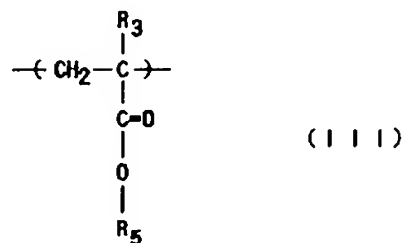
【0008】

【化8】



【0009】

【化9】



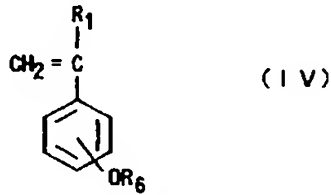
【0010】(R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、 R_4 は、置換基を有してもよい炭素数が1~12のアルキル基、もしくはヘテロ環基を表し、 R_5 は、置換基を有してもよい炭素数が7~15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される構造単位からなり、数平均分子量が1,000~50,000、数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)との比が Mw/Mn 1.00~1.50でかつ、一般式(1)の構造単位の繰返しと一般式(11)の構造単位の繰返し+一般式(111)の構造単位の繰返しとの比が1/9~9/1である狭分散アルケニルフェノール系共重合体であり、ブロック共重合体である。

【0011】また、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤とするアニオン重合法により、一般式(1V)

【0012】

【化10】

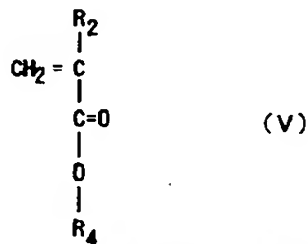




【0013】(R₁は、水素原子又はメチル基を表し、R₆は、炭素数が1～6のアルキル基を表す。)で表されるフェノール残基の水酸基が飽和脂肪族系保護基により保護された化合物を単独重合あるいはビニル芳香族化合物とを共重合し、次いで一般式(V)

【0014】

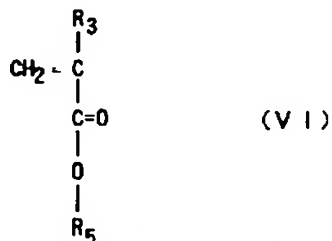
【化11】



【0015】(R₂は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₄は、置換基を有してもよい炭素数が1～12のアルキル基、またはヘテロ環基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸アルキルエステル類とブロック共重合を行い、次いで、一般式(VI)

【0016】

【化12】



【0017】(R₃は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、R₅は、置換基を有してもよい炭素数が7～15の脂環族基または、該脂環族基を有するアルキル基を表す。)で表される(メタ)アクリル酸エステル類と共重合を行った後、一般式(IV)の飽和脂肪族系保護基を脱離させることを特徴とする請求項1記載の狭分散アルケニルフェノール系ブロック共重合体の製造方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いる一般式(IV)で表される化合物としては、p-nブトキシスチレン、p-secブトキシスチレン、p-tertブトキシスチレン、p-tertブトキシ-α-メチルスチレン、m-tertブトキシスチレン、m-tertブトキシ-α-メチルスチレン等が例示され、これらは一種単独又は

2種以上の混合物として使用される。

【0019】ビニル芳香族化合物としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-tertブチルスチレン、1,3-ブチルスチレン等が挙げられ、これらは一種単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0020】一般式(V)で示される(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート等が例示され、炭素数3～7の脂環族基又はヘテロ環基を有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフランニルアクリレート、テトラヒドロフランニルメタクリレート、テトラヒドロピラニルアクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレート、3-オキシシクロヘキシルアクリレート、3-オキシシクロヘキシルメタクリレート等が例示され、これらは一種単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0021】一般式(VI)で示される(メタ)アクリル酸エステルとしては、1-アダマンチルアクリレート、1-アダマンチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、1-メチレンアダマンチルアクリレート、1-メチレンアダマンチルメタクリレート、1-エチレンアダマンチルアクリレート、1-エチレンアダマンチルメタクリレート、3,7-ジメチル-1-アダマンチルアクリレート、3,7-ジメチル-1-アダマンチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ノルボルナンアクリレート、ノルボルナンメタクリレート、メンチルアクリレート、メンチルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート等が例示され、これらは一種単独又は2種以上の混合物として使用される。

【0022】本発明の共重合体の製造方法は、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤として、前記一般式(IV)で示される化合物、要すればビニル芳香族化合物とを併用してアニオン重合を行い、次いで反応系に前記一般式(V)で示される化合物、前記一般式(VI)で示される化合物を逐次添加してブロック共重合が

行われるが、この反応は通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、有機溶媒中において、 $-100^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で行われる。

【0023】重合開始剤のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等が例示され、有機アルカリ金属としては、前記アルカリ金属のアルキル、アリル化物及びアリール化物が使用可能である。これらの化合物として、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムピフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムピフェニル、ナトリウムナフタレン、ナトリウムトリフェニル、1, 1-ジフェニルヘキシルリチウム、1, 1-ジフェニル3-メチルペンチルリチウム等が例示される。

【0024】有機溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類の他アニソール、ヘキサメチルホスホルアミド等の通常アニオン重合において使用される有機溶媒の一種単独または2種以上の混合溶媒として使用される。

【0025】得られた共重合体から飽和脂肪族系保護基を脱離させ、アルケニルフェノール骨格を生成せしめる反応は、前記重合反応で例示した溶媒の他、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類の存在下、塩酸、塩化水素ガス、硫酸、臭化水素酸、1, 1, 1-トリフロロ酢酸、*p*-トルエンスルホン酸等の酸性試剤を触媒として室温 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で反応を行う事が出来る。この反応において、前記一般式(V)で示される(メタ)アクリル酸エステルセグメントのエステル置換基は、前記一般式(VI)で示される(メタ)アクリル酸エステルセグメントのバルキーなエステル置換基の立体障害効果により加水分解を起こさず、前記一般式(IV)で示される化合物の飽和脂肪族系保護基のみが脱離される。その結果、本発明である狭分散且つ構造の制御されたアルケニルフェノール系共重合体が製造される。

【0026】

【実施例】本発明を実施例、及び比較例により、更に詳細に説明する。但し、本発明の範囲は、下記実施例により何ら制限を受けるものではない。実施例中、*m*は、アルケニルフェノールの繰り返し単位の総数を、*n*は、一般式(V)で示される(メタ)アクリル酸エステルが重合した繰り返し単位の総数を、また、*p*は、一般式(VI)で示される(メタ)アクリル酸エステルが重合した繰り返し単位の総数を示す。

【0027】実施例1

窒素雰囲気下において、テトラヒドロフラン(以下、THFと略す) 1500g中に、*n*-ブチルリチウム(以下、NBLと略す) 35ミリモルを加え、攪拌下、 -40°C に保持しながら、*p*-tert-ブトキシステレン(以下、PTBSTと略す) 1.03モルを1時間かけて滴下、更に反応を1時間継続し、ガスクロマトグラフィー(以下、GCと略す)により反応完結を確認した。この段階で反応系から少量を採取し、メタノールにより反応を停止させた液についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す)により分析した所、PTBSTポリマーは、 $M_n=5200$ 、 $M_w/M_n=1.08$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系に、*tert*-ブチルメタクリレート(以下、*t*-BMAと略す) 1モルを1時間かけて滴下、更に反応を1時間継続して、GCにより反応完結を確認した。この段階で前記と同様に採取、GPC分析を行った所、 $M_n=9400$ 、 $M_w/M_n=1.12$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系に、イソボルニルメタクリレート 0.2モルを30分かけて滴下、更に反応を1時間継続し、GCにより反応完結を確認した。つぎに、反応系にメタノールを加えて反応を停止させ、反応液を大量のメタノール中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、 60°C で15時間乾燥して白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、99.5%であった。このコポリマーをGPC分析を行った所、 $M_n=10700$ 、 $M_w/M_n=1.12$ の単分散ポリマーであった。つぎに、得られたポリマー10gをエタノールに溶解して30%溶液とし、濃塩酸3gを加えて 70°C で3時間反応を行った後、反応液を大量の水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、 60°C で5時間乾燥して白色粉体状のポリマー8.4gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーの赤外吸収スペクトル(以下、IRと略す)及び ^{13}C -NMR(以下、NMRとのみ記す)を比較した。

IR: 890 cm^{-1} におけるポリPTBSTの*t*-ブチル基由来の吸収(ポリ*t*-BMAには存在しない)が反応後は消失し、あらたに 3300 cm^{-1} 付近に水酸基由来のブロードな吸収が観察された。

40 NMR: 29 ppm 付近におけるポリPTBSTの*t*-ブチル基由来のピークが反応後は消失しており、一方、 27 ppm 付近のポリ*t*-BMAの*t*-ブチル基由来のピークは、ベンゼン環カーボンに対する面積比が反応前後において変化していなかった。更に、生成したポリマーの酸価を測定した所、 2.8 KOHmg/g でポリ*p*-ヒドロキシステレンホモポリマーと殆ど同じ値であった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、 $M_n=9000$ 、 $M_w/M_n=1.12$ の単分散ポリマーであり、NMRにより測定した共重合比率は、 $m/n/p=29/29/6$ であった。以上の事から、

共重合及びその後の脱離反応は設定通り行われ、*p*-ヒドロキシスチレンと、*t*-BMAとを主構成セグメントとし、末端にイソボルニルメタクリレートセグメントを有する狭分散アルケニルフェノール系ブロック共重合体が生成した事を確認した。

【0028】実施例2

窒素雰囲気下において、THF 1500 g 中に、NB 1.50 ミリモルを加え、攪拌下、-40℃に保持しながら、PTBST 1モルを1時間かけて滴下、更に1時間反応を継続し、GCにより反応完結を確認した。この段階でのPTBSTポリマーは、 $M_n = 3500$ 、 $M_w/M_n = 1.10$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系に、メチルメタクリレート0.3モル、*t*-BMA 0.3モルの混合物を1時間かけて滴下、更に反応を1時間継続し、GCにより反応完結を確認した。この段階でのポリマーは、 $M_n = 5000$ 、 $M_w/M_n = 1.13$ の単分散ポリマーであった。次いで、反応系にトリシクロデカニルメタクリレート0.1モルを30分かけて滴下、更に1時間反応を継続してGCにより反応完結を確認した。つぎに、反応液を実施例1におけると同様に後処理を行い、白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、99.0%であった。このポリマーのGPC分析を行った所、 $M_n = 5500$ 、 $M_w/M_n = 1.13$ の単分散ポリマーであった。つぎに、得られたポリマー10 gをエタノールに溶解して、濃硫酸0.5 gを加えて60℃で3時間反応を行った後、反応液を大量の水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、60℃で5時間乾燥して白色粉体状のポリマー 7.9 gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーのIR及びNMRを比較した。

IR: 反応後、890 cm^{-1} の吸収が消失し、新たに3300 cm^{-1} 付近にブロードな吸収が観察された。

NMR: 反応後、29 ppm付近のピークが消失、27 ppm付近のピーク及び50 ppm付近のポリメチルメタクリレートのメチル基由来のピークは、ベンゼン環カーボンに対する面積比が前後において変化していなかった。更に、生成したポリマーの酸価は、2.8 KOH mg/gであった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、 $M_n = 4300$ 、 $M_w/M_n = 1.13$ であり、NMRにより測定した共重合比率は、 $m/n/p = 20/16/2$ であった。以上の事から、共重合及びその後の脱離反応は設定通り行われ、*p*-ヒドロキシスチレンセグメントと、メチルメタクリレートセグメントと、*t*-BMAセグメントを主構成単位とし、末端にトリシクロデカニルメタクリレートセグメントを有する狭分散ブロック共重合体が生成した事を確認した。

【0029】実施例3

窒素雰囲気下において、THF 2500 g 中に、ナトリウム40 ミリモルを含むナトリウム・クロシン分散体

に加え、攪拌下、60℃に保持しながら、*p*-tert-ブトキシ- α -メチルスチレン（以下、PTBMSTと略す）1モルとスチレン 0.2モルとの混合物を1時間かけて滴下、更に1時間反応を継続して、GCにより反応完結を確認した。この段階でのポリマーは、 $M_n = 11500$ 、 $M_w/M_n = 1.22$ の単分散ポリマーであった。ついで、反応系に、テトラヒドロピラニルメタクリレート1モルを1時間かけて滴下し、更に反応を1時間継続して、GCにより反応完結を確認した。この段階でのポリマーは、 $M_n = 21000$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ の単分散ポリマーであった。ついで、反応系に、ジシクロペンテニルメタクリレート0.1モルを30分かけて滴下、更に1時間反応を継続し、GCにより反応完結を確認した。つぎに、反応液を実施例1におけると同様に後処理を行い、白色粉体状のポリマーを得た。用いたモノマー総量に対する重合収率は、98.7%であった。このポリマーのGPC分析を行った所、 $M_n = 22000$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ の単分散ポリマーであった。つぎに、得られたポリマー10 gをエタノール/トルエン: 3/1（重量比）の混合溶媒に溶解して20%溶液とし、濃塩酸3 gを加えて70℃で3時間反応を行った後、反応液を大量の水中に投入してポリマーを析出させ、濾過、洗浄後、60℃で5時間乾燥して白色粉体状のポリマー8.6 gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーのIR及びNMRを測定、比較した。その結果、IRにおいて、890 cm^{-1} の吸収が消失し、あらたに3300 cm^{-1} 付近にブロードな吸収が観察され、NMRにおいて29 ppm付近のピークが消失している事が確認された。更に、生成したポリマーの酸価は、2.3 KOH mg/gであった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、 $M_n = 19200$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ の単分散ポリマーであり、NMRにより測定した共重合比率は、 $m/n/p = 60/50/5$ であった。以上の事から、共重合及びその後の脱離反応は設定通り行われ、*p*-ヒドロキシ- α -メチルスチレン-スチレンセグメントと、テトラヒドロピラニルメタクリレートセグメントとを主構成単位とし、末端にジシクロペンテニルメタクリレートセグメントを有する狭分散ブロック共重合体が生成した事を確認した。

【0030】比較例1

実施例1において、第3番目に加えた共重合成分、イソボルニルメタクリレートを加えない他は、実施例1と同様に共重合～後処理を行い、 $M_n = 9300$ 、 $M_w/M_n = 1.11$ の単分散コポリマーを得た。得られたポリマー10 gをエタノールに溶解して実施例1におけると同様に脱離反応～後処理を行い、白色粉体状のポリマー6.4 gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーのIR及びNMRを測定した。

IR: 890 cm^{-1} の吸収が消失し、あらたに3300



cm⁻¹付近にブロードな吸収が観察された。
NMR：反応後、29 ppm付近のピークが消失し、27 ppm付近のピークは、ベンゼン環カーボンに対する面積比が反応前の15%まで減少していた。又、生成したポリマーの酸価を測定した所、230 KOHmg/gであった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、Mn 6200、Mw/Mn 1.12の単分散ポリマーであった。以上の事から、共重合反応は設定通り進行し、脱離反応時、ポリPTBSTセグメントのブトキシ基は予定通り完全に脱離したが、一方では、ポリt-BMAのエステル部分も殆どが加水分解され、設定通りのp-ヒドロキシスチレンセグメントと、t-BMAセグメントとからなるブロック共重合体は得られなかった。

【0031】比較例2

実施例3において、第3番目に加えた成分、ジシクロペンテニルメタクリレートを用いない他は、実施例3と同様に共重合～後処理を行い、Mn 21500、Mw/Mn 1.25の単分散ポリマーを得た。得られたポリマーを実施例3と同様にして脱離反応～後処理を行い、白色粉体状のポリマー6.2gを得た。この反応において、反応前後におけるポリマーのIRを測定した所、890 cm⁻¹の吸収が消失し、あらたに3300 cm⁻¹付 *

* 近にブロードな吸収が観察され、また、1725 cm⁻¹のエステル由来の吸収が著しく減少してショルダーとなり、あらたに1700 cm⁻¹にカルボン酸由来の吸収が観察された。また、生成したポリマーの酸価を測定した所、218 KOHmg/gであった。また、生成したポリマーについてGPCを測定した所、Mn 12900、Mw/Mn 1.25の単分散ポリマーであった。以上の事から、共重合反応は設定通りに進行し、脱離反応において、ポリPTBMS Tセグメントのブトキシ基は予定通り完全に脱離したが、一方では、ポリ-テトラヒドロピラニルメタクリレートセグメントのエステル部分も殆どが加水分解され、設定通りのp-ヒドロキシα-メチルスチレン スチレンセグメントと、テトラヒドロピラニルメタクリレートセグメントとからなるブロック共重合体は得られなかった。

【0032】

【発明の効果】単峰性で分子量分布が狭く、且つ、構造の制御された、アルケニルフェノールと、PAGにより用意に分解してカルボン酸を生成する(メタ)アクリル酸エステル類との共重合体であり、エキシマレーザレジスト材料としての利用が期待される狭分散アルケニルフェノール系共重合体を得ることが出来た。

フロントページの続き

(72)発明者 松本 仁志

千葉県市原市五井南海岸12 54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内

※(72)発明者 清水 豊

千葉県市原市五井南海岸12 54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内

※30

